

# Переработка сырья и ресурсосбережение

УДК 676.2.024.74.044:547.458.61

## Использование катионированных крахмалов при производстве картонно-бумажной продукции

*Антоненко Л.П., Билан А.Д.,  
Бутмарчук Т.А., Складанний Д.Н.*

*Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев*

Разработана методика модификации крахмального клея на основе кукурузного и картофельного крахмала. Полученные катионированные крахмальные клеи КУ-1, КД-1 и КУ-2, КД-2 использовали при изготовлении образцов картона для плоских слоев гофрокартона. Показано, что применение полученных клеев позволяет значительно повысить физико-механические показатели картона и при этом уменьшить мутность подсеточных вод, а также увеличить скорость обезвоживания массы на сетке.

**Ключевые слова:** крахмальный клей, крахмал, макулатура, проклейка, модификация, картон, волокно.

Розроблено методику модифікації крохмального клею на основі кукурудзяного та картопляного крохмалів. Одержані катіоновані крохмальні клеї КУ-1, КД-1 та КУ-2, КД-2 використовували під час виготовлення зразків картону для плоских шарів гофрокартону. Показано, що використання одержаних клеїв дозволяє значно підвищити фізико-механічні показники картону та одночасно зменшити мутність підсіткової води, а також збільшити швидкість зневоднення маси на сітці.

**Ключові слова:** крохмальний клей, крохмаль, макулатура, проклеювання, модифікація, картон, волокно.

Целлюлозно-бумажная промышленность является наиболее масштабным потребителем древесины и воды. Использование макулатуры в производстве бумаги и картона позволяет существенно снизить потребление природных ресурсов, уменьшить загрязнение окружающей среды.

Широкое использование макулатуры при производстве бумаги и картона является экономически выгодным и имеет важное значение с точки зрения сохранения природных ресурсов. Но при этом возникают проблемы, связанные с очисткой сточных вод, переработкой и утилизацией твердых отходов, которые образуются в виде гидрофильных осадков с влажностью до

99 %. Этот процесс обусловлен низким качеством макулатуры по сравнению с целлюлозой, а это приводит к ухудшению удержания волокна на сетке картоноделательной машины, следовательно, к загрязнению сточных вод, увеличению потерь сырья со сточными водами.

При повторном использовании удержанного волокна качество готовой продукции снижается, поскольку увеличивается количество мелкого волокна в композиции. Именно поэтому для проклейки бумаги и картона все чаще применяют модифицированные крахмальные клеи с целью повышения физико-механических показателей получаемого продукта из макулатурного волокна и для удержания его на сетке

машины. Это позволяет также снизить загрязнение сточных вод и уменьшить объемы использованной воды.

Применение катионированных клеев позволяет повысить производительность процесса формования картона из макулатурной массы почти на 8 % при одновременном снижении уровня загрязненности сточных вод.

Как упрочняющие агенты для бумаги и картона крахмалы являются безусловными лидерами в мировой практике целлюлозно-бумажного производства. Их роль особенно возрастает в условиях дефицита высококачественного целлюлозного волокна. Экологические преимущества использования крахмала как упрочняющего средства связаны с его естественным характером. Однако крахмалы могут быть и источником дополнительного загрязнения сточных вод при низком их удержании в бумаге и картоне. При переработке макулатуры, которая уже содержит в своей композиции крахмал, ситуация ухудшается.

Крахмал представляет по объему использования самую большую группу материалов после полуфабрикатов и наполнителей [1]. Перспектива увеличения объемов использования крахмала в целлюлозно-бумажной промышленности объясняется еще и тем, что крахмал — это возобновляемый естественный продукт. Крахмал является сложным углеводом, который рассматривается как продукт полимеризации, содержащий в молекуле несколько тысяч моносахаридов.

Применение естественного крахмала как упрочняющего агента затруднено в связи с повышенной вязкостью его раствора и склонностью к ретроградации. Поэтому на практике в основном используют модифицированные крахмалы [2].

В процессе модификации происходит гидролиз (разрыв) гидроксильных связей, в результате чего снижается молекулярная масса полисахаридов крахмала и уменьшается вязкость его дисперсии. Крахмал, кроме упрочняющих, имеет еще и флокулирующие свойства, что позволяет лучше удерживать мелкие волокна и наполнители в бумажной массе [3].

Катионные крахмалы используются в бумажной промышленности как внутримассные связующие вещества. Механизм, при котором катионные крахмалы обеспечивают связывание волокон между собой, полностью не изучен, но благодаря использованию катионных крахмалов вследствие притягивания ионов наблюдается более тесный контакт между поверхностью фибрильных нитей и гидроксидом крахмала, а это способствует увеличению образования водо-

родных связей, которые способствуют повышению прочности. Также положительными моментами при использовании катионного крахмала являются ускорение процесса обезвоживания и улучшение просвета бумажного листа.

К преимуществам катионных крахмалов можно также отнести возможность их использования как удерживающих агентов, которые снижают загрязнение подсеточных вод тонкодисперсными компонентами макулатурной массы. Низковязкие и естественные крахмалы при переработке брака и макулатуры почти на 85 % переходят в сточные воды [4]. Связанные с этим технологические осложнения могут быть решены посредством использования катионных крахмалов. В этом случае при переработке макулатуры с проклейкой катионным крахмалом содержание катионного крахмала на волокне может достигать 80–85 % [5]. Поэтому сегодня крахмал в естественном виде для проклейки не используется. Существует большое количество технологий его модификации с существенным изменением основных свойств.

Чаще всего для катионирования крахмалов используют вторичные или третичные амины (преимущественно диметил- и триметиламины), которые в Украине очень дорогие и завозятся мелкими партиями, и в ближайшее время производство этих реагентов в Украине не будет освоено. Поэтому можно констатировать, что производить катионированные крахмалы в Украине, используя метиламины, будет нецелесообразно. Это касается и других алкиламинов. При их использовании катионированные крахмалы отечественного производства будут стоить дороже импортных, которые тоже достаточно дорогие для украинских производств.

Лучшим выходом из этой ситуации является использование более доступных аминов или реагентов, способных их заменить [6]. С целью получения катионированных крахмальных клеев использовали метилолмеламины. Были получены катионные крахмальные клеи КУ-1, КД-1 на основе кукурузного крахмала и КУ-2, КД-2 на основе картофельного крахмала (концентрация 3 %) с содержанием азота 0,4 и 1,0 %, которые использовались для введения в волокнистую массу.

Для дозировки крахмального клея очень важным фактором является его вязкость. В ходе выполнения работы было установлено, что вязкость модифицированных клеев снижается с увеличением содержания в них азота. Самую низкую вязкость имеет клей КУ-1 с содержанием азота 1,0 % — 17 с (немодифицированный кукурузный клей — 36 с, картофельный — 62 с).

**Таблица 1. Влияние расхода крахмальных клеев на мутность подсеточных вод, мг/дм<sup>3</sup>**

Расход клея*	КУ-1	КУ-2	КД-1	КД-2
0,1	234/155	256/165	167/140	142/137
0,25	238/147	242/132	152/140	136/125
0,5	238/133	204/95	138/125	120/114
1,0	209/130	234/120	110/108	60/90
2,0	175/127	215/85	101/98	62/85
2,5	170/137	198/60	105/92	59/75

Примечание. Содержание азота в клеях 0,4\* (числитель) и 1,0\* (знаменатель); \* % от массы абс. сух. волокна.

В ходе исследований измерялась мутность подсеточных вод после отлива образцов картона из макулатурной массы без использования крахмальных клеев и с их использованием (табл.1, 2). Видно, что мутность снижается с увеличением расхода катионированного клея и с увеличением содержания азота в крахмальном клее. Также была измерена мутность подсеточных вод после отлива образцов картона из макулатурной массы без добавления клея. Ее среднее значение составляет 153 мг/дм<sup>3</sup>, что существенно ниже, чем полученные результаты после использования клеев при некоторых расходах (см. табл.1, 2). Это можно объяснить тем, что клей не только удерживает волокно на сетке, но и частично попадает в подсеточные воды, тем самым загрязняя их.

Как видно из табл.1 и 2, мутность подсеточных вод после отлива образцов картона из макулатурной массы с использованием клеев на основе картофельного крахмала меньше, чем с использованием аналогичных клеев на основе кукурузного крахмала. Так, подсеточные воды после отлива образцов с использованием клея КУ-2 с содержанием азота 0,4 % имеют мутность на 14 % ниже, чем в случае использования клея КУ-1 (расход клея в обоих случаях 0,5 %). В случае содержания азота 1,0 % клей КУ-2 снижает мутность подсеточных вод на 28,5 % по сравнению с клеем КУ-1, а клей КД-2 — на 9 % по сравнению с клеем КД-1 (расход клея 0,5 %).

Если сравнить мутность подсеточных вод после отлива образцов картона, изготовленных с использованием немодифицированного кукурузного клея и КУ-1, то в первом случае она на 24 % ниже. Это можно объяснить переводом клея в подсеточные воды. Подсеточные воды после отлива образцов картона с использованием клеев КД-1 и КД-2 имеют меньшую мутность, чем в случае использования клеев КУ-1 и КУ-2. Использование промышленных клеев (церезан и ПФ-1) дает результаты хуже, чем

использование модифицированных нами клеев КУ-1 и КУ-2, КД-1 и КД-2 с содержанием азота 1,0 %.

Таким образом, мутность подсеточных вод снижается с повышением расхода клея и с повышением содержания азота в нем, но учитывая то, что клеи при использовании макулатуры могут переходить в подсеточные воды, к увеличению расхода клея нужно подходить очень взвешенно.

С целью изучения влияния крахмального клея, его расхода и содержания в нем азота на физико-механические показатели образцов картона для плоских слоев гофрированного картона изготавливались отливки из макулатуры марки МС-5Б массой 175 г/м<sup>2</sup> с использованием разных крахмальных клеев. Полученные образцы испытывались в стандартных условиях. Определялись прочность на излом при многократных перегибах ( $\sigma_{из}$ ), удельное сопротивление разрыву ( $\sigma_p$ ), абсолютное сопротивление продавливанию ( $\sigma_{пр}^{abc}$ ), абсолютное сопротивление раздиранию ( $\sigma_{р}^{abc}$ ) и разрушающее усилие при сжатии кольца в поперечном направлении (R). В табл.3 приведены средние значения полученных результатов по трем экспериментам.

Для сравнения пригодности полученных катионированных клеев КУ-2 и КД-2 были проведены эксперименты с использованием промышленных клеев церезан и ПФ-1. Образцы картона, изготовленные с добавлением клеев КУ-2 и КД-2, имеют физико-механические показатели выше, чем изготовленные с добавлением клея ПФ-1, и не уступают образцам, изготовленным с использованием клея церезан.

Физико-механические показатели образцов, изготовленных из макулатурной массы с применением клеев КУ-2 и КД-2 выше, чем с применением немодифицированного крахмального клея. Показатели образцов с применением клеев КД-2 выше, чем с применением клеев КУ-2.

**Таблица 2. Влияние расхода немодифицированных и промышленных клеев на мутность подсеточных вод, мг/дм<sup>3</sup>**

Расход клея*	Немодифицированный клей		Церезан	ПФ-1
	кукурузный крахмал	картофельный крахмал		
0,1	215	198	215	197
0,25	202	198	180	189
0,5	180	198	142	186
1,0	189	171	136	167
2,0	166	153	140	162
0,25	164	152	138	144

\* % от массы абс. сух. волокна.

**Таблица 3. Влияние клеев на физико-механические показатели образцов картона из макулатурной массы**

Расход клея*	$\sigma_{из}$ , ч.д.п.	$\sigma_p$ , Н	$\sigma_{абс. пр}$ , кПа	$\sigma_{абс. р}$ , мН	R, Н
–	12,0	28,0	372	42,0	131,2
Клей КУ-2					
0,1	19,0/18,0	32,4/32,8	401/410	49,0/50,0	155,2/164,0
0,25	21,5/21,0	34,0/34,8	406/420	52,0/54,0	157,6/169,3
0,5	23,5/24,0	39,1/41,5	412/428	55,0/58,0	165,5/171,5
1,0	26,5/29,0	41,7/42,7	428/435	58,0/60,0	176,2/182,7
2,0	34,0/41,0	44,0/46,2	440/442	61,0/63,5	180,0/190,5
2,5	38,0/47,0	45,2/47,5	448/450	63,0/65,0	188,2/198,5
Клей КД-2					
0,1	16,0/21,0	33,1/36,0	410/418	51,0/54,0	156,2/162,0
0,25	17,0/23,0	35,0/38,0	416/422	54,0/57,0	169,3/166,6
0,5	21,0/26,0	38,9/39,2	420/425	56,0/59,0	171,5/175,5
1,0	26,0/30,0	42,1/43,5	431/435	60,0/62,0	178,0/183,5
2,0	38,0/43,0	44,8/49,3	443/447	64,0/65,0	180,8/187,5
2,5	44,0/49,0	46,2/49,7	453/457	65,5/66,0	196,5/195,0
Клей ПФ-1					
0,1	14,0	29,3	391	46,0	140,2
0,25	15,0	32,5	397	48,0	155,5
0,5	16,0	37,0	403	50,0	158,5
1,0	19,0	40,1	413	51,5	162,2
2,0	26,0	42,3	432	53,0	169,5
2,5	29,0	43,8	445	54,0	175,0
Клей черезан					
0,1	19,0	30,0	400	49,0	148,6
0,25	20,0	33,7	405	52,0	150,6
0,5	23,0	38,2	410	57,0	158,5
1,0	26,0	41,9	424	60,0	166,2
2,0	32,5	44,5	440	63,0	170,0
2,5	36,0	45,0	448	64,0	178,3
Некатионированный картофельный клей					
0,1	13,5	29,0	381	44,0	138,6
0,25	14,0	30,1	386	46,0	145,2
0,5	16,0	32,6	390	47,5	150,2
1,0	18,0	34,1	400	49,0	157,5
2,0	21,0	34,9	416	51,0	165,2
2,5	23,0	35,5	427	52,0	167,5

*Примечание.* Содержание азота в клеях 0,4\* (числитель) и 1,0\* (знаменатель); \* % от массы абс. сух. волокна.

Так, абсолютное сопротивление продавливанию повышается на 5,25 % при использовании клея КУ-2 и на 7,61 % при использовании КД-2 при расходе клея 1,0 % с содержанием азота 0,4 %.

Содержание азота в катионированном клее существенно влияет на физико-механические показатели продукции. С увеличением содержания азота показатели отливка картона увеличиваются. Использование катионированных клеев

позволяет достичь показателей механической прочности, превышающих аналогичные показатели образцов, изготовленных с применением клея черезан. А наилучшие результаты получены при использовании КД-2 при расходах клея 2,5 % с содержанием азота 1,0 %.

Образцы картона, полученные с применением модифицированных клеев КУ-2 и КД-2 (расход 2 % от массы абс. сух. волокна) отвечают требованиям ГОСТ 7420-89 (Картон для плоских слоев гофрокартона марки К-3): абсолютное сопротивление продавливанию – не менее 440 кПа; разрушающее усилие при сжатии кольца в поперечном направлении – не менее 170 Н; прочность на излом при многократных перегибах – 30 ч.д.п.; поверхностная впитываемость воды по Кобб<sub>60</sub> – не более 35 г/м<sup>2</sup>.

При производстве картонно-бумажной продукции большое значение имеет скорость обезвоживания волокнистой массы на сетке машины. Поскольку в последние годы все больше продукции вырабатывается из макулатуры, которая содержит очень большое количество мелких частиц, вопрос скорости обезвоживания массы на сетке стал еще более актуальным. Поэтому в ходе работы определялась скорость обезвоживания макулатурной массы, размолотой до 25 °ШР при расходе клея 2,5 %.

Результаты исследований показали, что скорость обезвоживания макулатурной массы из макулатуры марки МС-5Б при использовании катионированных клеев выше, чем при использовании некатионированных, приблизительно в 2 раза. При использовании клеев КУ-2 и КД-2 скорость обезвоживания макулатурной массы несколько выше, чем при использовании клеев на основе кукурузного крахмала (КУ-1 и КД-1), а наибольшая скорость обезвоживания получена при использовании клея КУ-2. Все катионированные нами клеи показали лучшие результаты по сравнению с клеями черезан и ПФ-1, поэтому их использование целесообразно и с точки зрения скорости обезвоживания массы.

По результатам исследований была произведена математическая обработка результатов

**Таблица 4. Условия реализации эксперимента для матрицы ПФЭ 2<sup>2</sup>**

№ п/п	Технологические параметры	Факторы X <sub>i</sub>	Уровни варьирования			Интервал варьирования ΔX <sub>i</sub>
			нижний (-1)	нулевой X <sub>0</sub>	верхний (+1)	
1	C <sub>N</sub> , %	X <sub>1</sub>	0	0,5	1	0,5
2	G, %	X <sub>2</sub>	0,1	1,3	2,5	1,2

*Примечание.* C<sub>N</sub> – содержание азота в крахмале, G – расход крахмального клея.

работы с целью получения прогноза проведения экспериментов в дальнейшем. Математическая обработка результатов работы проводилась с помощью полного факторного эксперимента. Этот метод дает возможность получить математическое описание исследуемого процесса в некоторой области факторного пространства, которое лежит вокруг выбранной точки с координатами X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, ..., X<sub>k</sub>.

Суть факторного эксперимента заключается в одновременном варьировании всех факторов при его проведении по определенному плану, представлении математической модели (функции отклика) в виде линейного полинома и исследовании последнего методами математической статистики [7].

Полный факторный эксперимент включает все возможные комбинации факторов для выбранного количества уровней. При двух уровнях количество опытов N = 2<sup>k</sup> (в нашем случае N = 2<sup>2</sup>) [8]. Уровни и интервалы варьирования представлены в табл.4.

Поскольку качество полученного продукта больше всего зависит от физико-механических показателей волокнистых образцов, то нами определялись следующие показатели (для образцов с ис-

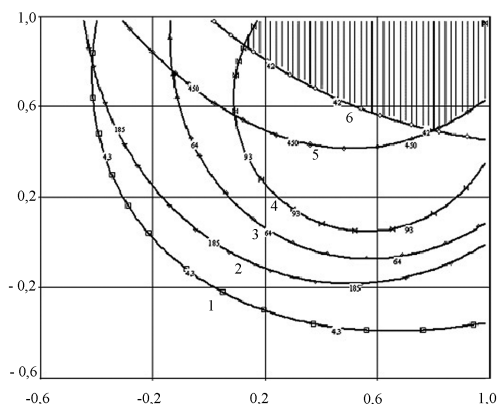


Диаграмма оптимальности: 1 – прочность на излом при многократных перегибах, ч.д.п. (Y<sub>1</sub>); 2 – сопротивление разрыву при растяжении, Н (Y<sub>2</sub>); 3 – абсолютное сопротивление продавливанию, кПа (Y<sub>3</sub>); 4 – абсолютное сопротивление раздиранию, мН (Y<sub>4</sub>); 5 – разрушающее усилие при сжатии кольца в поперечном направлении, Н (Y<sub>5</sub>); 6 – мутность подсеточных вод, мг/дм<sup>3</sup> (Y<sub>6</sub>).

пользованиям клея КУ-1 и КД-2): прочность на излом при многократных перегибах (Y<sub>1</sub>); сопротивление разрыву при растяжении (Y<sub>2</sub>); абсолютное сопротивление продавливанию (Y<sub>3</sub>); абсолютное сопротивление раздиранию (Y<sub>4</sub>); разрушающее усилие при сжатии кольца в поперечном направлении (Y<sub>5</sub>) и мутность подсеточных вод (Y<sub>6</sub>).

Математическое описание исследуемого процесса искали в виде уравнения регрессии:

$$Y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + \dots,$$

где Y – значение параметра оптимизации, предусмотренное уравнением; b<sub>0</sub>–b<sub>3</sub> – коэффициенты уравнения регрессии; x<sub>1</sub>–x<sub>3</sub> – кодированные значения факторов.

В результате математической обработки результатов были получены следующие уравнения регрессии, которые адекватно описывают экспериментальные данные в зависимости от основных переменных факторов процесса для образцов с использованием клея КД-2:

$$y_1 = 30,75 + 8,06 x_1 + 11,14 x_2 + 4,25 x_1 x_2 - 3,80 x_1^2 + 0,14 x_2^2;$$

$$y_2 = 44,10 + 0,53 x_1 + 0,54 x_2 + 0,19 x_1 x_2 - 0,34 x_1^2 - 0,31 x_2^2;$$

$$y_3 = 437,89 + 16,66 x_1 + 20,13 x_2 - 1,65 x_1 x_2 - 15,86 x_1^2 - 1,60 x_2^2;$$

$$y_4 = 62,63 + 6,28 x_1 + 5,25 x_2 + 0,79 x_1 x_2 - 5,48 x_1^2 - 2,84 x_2^2;$$

$$y_5 = 184,76 + 12,27 x_1 + 14,26 x_2 + 0,57 x_1 x_2 - 12,10 x_1^2 - 5,95 x_2^2;$$

$$y_6 = 103,87 - 34,58 x_1 - 24,99 x_2 - 0,83 x_1 x_2 + 30,86 x_1^2 + 19,60 x_2^2.$$

Была также выполнена многокритериальная оптимизация. Для ее проведения использовали метод Гаусса – Зейделя. Число исходных переменных – 6, начальный шаг – 0,1, точность – 0,0001. Ограничение:  $-1 < x_1 < 1$ ;  $-1 < x_2 < 1$ . Начальная точка: x<sub>1</sub> = 0, x<sub>2</sub> = 0. В результате получена точка оптимума: x<sub>1</sub> = 0,7293, x<sub>2</sub> = 1. Число вычисления значений функции равно 95.

На основе полученных данных построена диаграмма оптимальности (рисунок), на которой представлена область оптимальных значений (обозначенная штриховкой). В этой области лежит рассчитанное программой значение оптимума Y<sub>опт</sub> = 0,80094, а также рассчитанные значения функции каждого из исходных параметров, которые являются наилучшими в точке

оптимума:  $Y_1 = 49,004$ ;  $Y_2 = 49,904$ ;  $Y_3 = 458,93$ ;  $Y_4 = 67,28$ ;  $Y_5 = 195,99$ ;  $Y_6 = 89,064$ .

### Выводы

На основе кукурузного и картофельного крахмала получены модифицированные клеи КД-1, КД-2 и КУ-1, КУ-2 с содержанием азота 0,4 и 1,0 %. Применение этих клеев дает возможность значительно снизить мутность подсеточных вод. С помощью полученных клеев можно достичь показателей механической прочности картона для плоских слоев гофрокартона даже выше, чем при использовании клея церезан. Использование клеев КУ-1 и КД-1 позволяет увеличить скорость обезвоживания массы на сетке бумагоделательной машины.

Получены уравнения регрессии для каждого из исходных параметров, которые адекватно описывают процесс.

### Список литературы

1. Применение крахмального клея в производстве тарного картона // Целлюлоза, бумага и картон. — 1985. — № 10. — С. 36–40.

2. Чаусер М.Г., Самсонова Т.В., Лапин В.В. Использование катионного поликомплекса крахмала в производстве бумаги // Бумаж. пром-сть. — 1990. — № 3. — С. 12–13.

3. Горбачев Е.А., Васильев В.С. Исследования новых флокулянтов для водоподготовки // Изв. вузов. Строительство. — 1997. — № 8. — С. 87–89.

4. Рой Л. Уистлер, Эжен Ф. Пашаль. Химия и технология крахмала. — М.: Пищ. пром-сть, 1985. — 360 с.

5. Brander J., Thorn I. Surface application of paper chemicals // Starch Modification. — 1993. — P. 76–82.

6. Гомеля М.Д., Коваль О.С., Шаблій Т.О. Нові модифіковані крохмалі для виробництва паперу та картону // Наук. вісті НТУУ «КПІ». — 2005. — № 3. — С. 137–142.

7. Бондарь А.Г., Статюха Г.А., Потяженко И.А. Планирование эксперимента при оптимизации процессов химической технологии. Алгоритмы и примеры. — Киев: Выща шк., 1980. — 264 с.

8. Пен Р.З., Менчер Э.М. Статистические методы в целлюлозно-бумажном производстве. — М.: Лесн. пром-сть, 1973. — 120 с.

Поступила в редакцию 07.04.09

## The Application of Cationic Starches for Paper and Cardboard Products Manufacture

*Antonenko L.P., Bilan A.D.,  
Butmarchuk T.A., Skladanyi D.N.*

*National Technical University of Ukraine «KPI», Kiev*

The modification method of starch glue on the basis of corn and potato starch is developed. The obtained cationized starch glues of KU-1, KD-1 and KU-2, KD-2 types are applied for corrugated cardboard flat layers cardboard samples manufacture. It is displayed the glues application increases cardboard physical and mechanical properties and decreases waste waters turbidity and also pulp dehydration velocity.

**Key words:** starch glue, starch, recycling paper, gluing off, modification, cardboard, fibre.

Received April 7, 2009